

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-043899

(43)Date of publication of application : 16.02.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 2/02

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 11-215320

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 29.07.1999

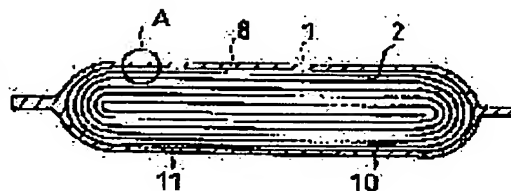
(72)Inventor : TAKAMI NORIO
OSAKI TAKAHISA

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery excelling in safety and having a long cycle life in the case of a thin-type nonaqueous electrolyte secondary battery using a thin outer packaging material.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is equipped with an electrode group 2, a high-viscosity nonaqueous electrolyte, and an outer packaging material 1 of 0.25 mm or less in thickness for enveloping the electrode group 2 and the nonaqueous electrolyte. The packing density of a negative electrode is 1.3 g/cm³ or more, and the median radius of pores is from 10 nm to 1000 nm at 50% volume ratio in pore distribution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3351765

[Date of registration] 20.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-43899

(P 2 0 0 1 - 4 3 8 9 9 A)

(43) 公開日 平成13年 2月16日 (2001. 2. 16)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01M 10/40		H01M 10/40	Z 5H003
			A 5H011
2/02		2/02	K 5H014
4/02		4/02	D 5H029
4/58		4/58	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全10頁)			

(21) 出願番号 特願平11-215320

(22) 出願日 平成11年 7月29日 (1999. 7. 29)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(72) 発明者 大崎 隆久

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会
社東芝川崎事業所内

(74) 代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外 1 名)

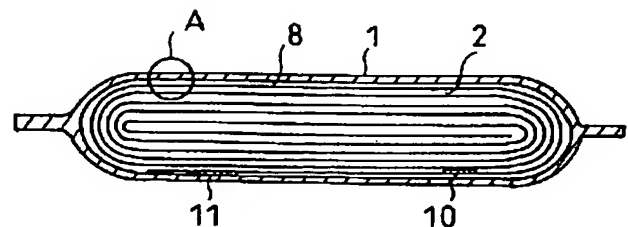
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 薄い外装材を用いた薄型の非水電解液二次電池において、安全性に優れ、かつ長いサイクル寿命を有する非水電解液二次電池を提供しようとするものである。

【解決手段】 電極群 2 と、高粘度の非水電解液と、電極群 2 及び非水電解液を包囲する厚さ 0. 2 5 mm 以下の外装材 1 とを具備した非水電解液二次電池において、負極の充填密度は 1. 3 g / c m³ 以上かつ細孔分布の体積比率 5 0 % の細孔の中間半径は 1 0 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、リチウムを吸蔵放出する炭素質物を備える負極、及び前記正極と前記負極間に介在するセパレータを備える電極群と、20℃における粘度が5 cP以上の非水電解液と、前記電極群及び前記非水電解液を包囲する厚さ0.25 mm以下の外装材とを具備した非水電解液二次電池において、前記負極の充填密度は1.3 g/cm³以上かつ細孔分布の体積比率50%の細孔の中間半径は10 nm以上1000 nm以下であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 前記負極の炭素質物は繊維状の炭素粉末であり、かつ前記負極は前記繊維状の炭素粉末を10重量%以上95重量%以下含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 前記非水電解液の非水溶媒はγ-ブチロラクトンを含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に係わる。

【0002】

【従来の技術】現在、携帯電話などの携帯機器向けの非水電解液二次電池として、薄型リチウムイオン二次電池が商品化されている。この電池は正極にリチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)、負極に黒鉛質材料や炭素質材料、電解質に有機溶媒にリチウム塩を溶解した液状の非水電解液、セパレータに多孔質膜、外装材として円筒型や角型の缶が用いられている。

【0003】携帯機器の小型化や薄型化に伴って電池も薄型化及び軽量化が要望されているものの、上記の構成で厚さ4 mm以下の薄型非水電解液二次電池の実用化は困難である。

【0004】このため従来、電解質としてポリマー電解質を用い、正極、ポリマー電解質層及び負極の積層体からなる電極群を金属層と高分子フィルムを積層したラミネートフィルムからなる厚さ0.25 mm以下の薄い外装材で包囲して開口部を封止したカードタイプの非水電解液二次電池が提案され、開発が進められている。このようなポリマー電解質を用いることにより、薄い外装材を用いても電極と電解質層との密着性が確保されて電池反応を生じせしめることができる。

【0005】しかしながらポリマー電解質はポリマーに非水電解液が保持されたゲル状ポリマーであるため、これを用いた非水電解液二次電池は電極界面のインピーダンスが大きくかつイオン伝導度が低い。

【0006】したがってポリマー電解質を用いた非水電解液二次電池は薄型化は可能ではあるものの、液状の非水電解液を用いた非水電解液二次電池に比べて体積エネルギー密度及び大電流放電特性が劣るという問題点があ

る。

【0007】そのため液状の非水電解液を用いた非水電解液二次電池を薄型化するための提案も下記の如くなされている。

【0008】特開平10-177865号公報には、正極と、負極と、電解液を保持した対向面を有するセパレータと、電解液相、電解液を含有する高分子ゲル相及び高分子固相の混相からなり、上記セパレータの対向面上に上記正極及び負極を接合する接着性樹脂層とを備えた非水電解液二次電池が記載されている。

【0009】また、特開平10-189054号公報には、正極集電体及び負極集電体上に成形した各電極を形成する工程、主成分にポリフッ化ビニリデンを溶媒に溶解してなるバインダー樹脂溶液をセパレータに塗布する工程、このセパレータ上に上記各電極を重ねあわせ、密着させたまま乾燥し、溶剤を蒸発させて電池積層体を形成する工程、この電池積層体に電解液を含浸させる工程を備えた非水電解液二次電池の製造方法が記載されている。

【0010】また、特開平10-172606号公報には、セパレータと電極との間に接着性樹脂層を備えることにより、正極活物質層とセパレータとの接合強度及び負極活物質層とセパレータとの接合強度が、上記正極活物質層と集電体との接合強度及び負極活物質層と集電体との接合強度と同等以上である非水電解液二次電池が記載されている。

【0011】これらの非水電解液二次電池においては正極及びセパレータ間と、負極及びセパレータ間に接着性樹脂層をそれぞれ介在せしめ、薄い外装材を用いた場合であっても非水電解液を含有するセパレータと電極との間の密着性を確保することができ、液状の非水電解液を用いることができ、ポリマー電解質を用いた非水電解液二次電池より体積エネルギー密度及び大電流放電特性が改善された薄型非水電解液二次電池を得ることができる。

【0012】しかしながら、上記液状の非水電解液を用いた薄型非水電解液二次電池には以下のような問題点があった。

【0013】すなわち厚さ0.25 mm以下の薄い外装材を用いた場合、厚さ0.25 mmを超える板材からなる缶容器に密閉収納された電池とは異なり、電池内部のガス発生や温度上昇等の現象が即、電池の変形やあるいはガス噴出や発火などの事故につながるため、安全性を確保するため電池内部のガス発生や温度上昇を極めて少なく抑えておく必要がある。そのため薄型電池の非水電解液の非水溶媒としては熱安定性の高い(例えば沸点が180℃、引火点が85℃以上)ことが要求される。ところがこのような熱安定性を有する非水溶媒は一般に粘度が高い傾向がある。このように高い粘性を有する非水溶媒を用いると電池の電極と電解液界面との濡れ性が低

下し電極内部への電解液の均一な含浸性が低下し、その結果電極界面のインピーダンスの増大が起き、特に負極においてはリチウム金属析出によるサイクル寿命の低下が顕著となる問題点があった。また、リチウム金属析出により高温時の熱安定性が低下しかえって安全性が低下する恐れもあった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、薄い外装材を用いた薄型の非水電解液二次電池において、安全性に優れ、かつ長いサイクル寿命を有する非水電解液二次電池を提供しようとするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極、リチウムを吸蔵放出する炭素質物を備える負極、及び前記正極と前記負極間に介在するセパレータを備える電極群と、20℃における粘度が5cP以上の非水電解液と、前記電極群及び前記非水電解液を包囲する厚さ0.25mm以下の外装材とを具備した非水電解液二次電池において、前記負極の充填密度は1.3g/cm³以上かつ細孔分布の体積比率50%の細孔の中間半径は10nm以上1000nm以下であることを特徴とする非水電解液二次電池である。

【0016】本発明において、前記負極の炭素質物は繊維状の炭素粉末であり、かつ前記負極は前記繊維状の炭素粉末を10重量%以上95重量%以下含むことが望ましい。

【0017】本発明において、前記非水電解液の非水溶媒はγ-ブチロラクトンを含むことが望ましい。

【0018】本発明において負極として充填密度は1.3g/cm³以上であることにより電池容量を確保する。さらに細孔分布の体積比率50%の細孔の中間半径が10nm以上1000nm以下であることにより、熱安定性の高い5cP以上の高粘度な非水電解液がスムーズに電極内部まで均一に含浸することができるため負極の界面インピーダンスは著しく小さくなる。その結果急速充電時において負極の表面上へのリチウムの析出が抑制され高温時の熱安定性が向上して安全性が高くなると同時に負極充放電効率が高くなる。したがって粘度の高い熱安定性に優れた非水溶媒を使用することができるため安全性が確保されると同時にサイクル寿命特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる非水電解液二次電池（例えば、薄型リチウムイオン二次電池）を図1、図2を参照して詳細に説明する。図1は本発明に係わる非水電解液二次電池（例えば、薄型リチウムイオン二次電池）の一例を示す断面図、図2は図1のA部を示す拡大図である。

【0020】図1に示すように、例えば外装材1は、電極群2及び非水電解液を包囲して封止している。電極群

2は、例えば、正極、セパレータ及び負極からなる積層物が扁平形状に捲回された構造を有する。前記積層物は図2に示すように（図2の下側から）セパレータ3、正極活物質層4と正極集電体5と正極活物質層4を備えた正極12、セパレータ3、負極活物質層6と負極集電体7と負極活物質層6を備えた負極13、セパレータ3、正極活物質層4と正極集電体5と正極活物質層4を備えた正極12、セパレータ3、負極活物質層6と負極集電体7と負極活物質層6を備えた負極13が順次積層された構造となる。

【0021】前記電極群2は最外層に負極集電体7が位置している。前記電極群2の表面は接着部8が存在してもよい。接着部8が存在するとき外装材1の内面は接着部8に接着されている。

【0022】また、少なくとも正極12、負極13及びセパレータ3が接着性を有する高分子材料で一体化されていてもよく、その際は正極活物質層4、セパレータ3及び負極活物質層6の空隙あるいは、正極活物質層4とセパレータ3及び負極活物質層6とセパレータ3の間の間に接着性を有する高分子材料がそれぞれ保持されることにより一体化することができる。本発明の電池においては正極又は負極中の粒子を結着するために添加される結着剤が上記接着性を有する高分子材料としての作用を示していてもよいし、前記結着剤とは別に上記接着性を有する高分子材料が含まれていてもよい。

【0023】非水電解液は非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される液体状電解液で、少なくとも電極群2中の空隙に保持される。

【0024】負極の面積は正極の面積より大きいことが望ましい。そのような構成にすることにより正極端は負極端より延出する構造となるが、それにより負極端への電流集中が抑制されサイクル性能と安全性が高められる。

【0025】セパレータの短辺は負極の帯状電極の短辺からそれぞれ0.25mm～2mm延出し、延出したセパレータ部には接着性を有する高分子材料が存在していることが望ましい。これによりセパレータの延出部の強度は強くなり、電池に衝撃が加わったときにおいても正極と、負極の短絡が生じにくくなる。さらに電池が高温条件下（100℃以上）に存在した場合であっても、セパレータの収縮が生じにくくなり、正極と、負極の短絡が防止できるようになり安全性が向上する。

【0026】次に、上記正極12、負極13、セパレータ3、接着部8、接着性を有する高分子材料、非水電解液及び外装材1について詳しく説明する。

【0027】1）正極

正極は、正極活物質に導電剤及び結着剤を適当に溶媒に懸濁し、この懸濁物をアルミニウム箔などの集電体の片面あるいは両面に塗布、乾燥、プレスして帯状電極にすることにより作製される。前記結着剤は電極群を一体化

するための接着性を有する高分子材料としての作用を有していてもよい。

【0028】正極の厚さは集電体の片面に形成される厚さが10～150 μm の範囲であることが望ましい。

【0029】正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガ、リチウムマンガ複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト化合物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有鉄酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物などを挙げるができる。中でも、リチウム含有コバルト酸化物（例えば、 LiCoO_2 ）、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ）、リチウムマンガ複合酸化物（例えば、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 ）を用いると、高電圧が得られるために好ましい。

【0030】結着剤の具体例としては例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。特に正極中に含有される結着剤は熱硬化性樹脂であることが望ましく、具体的にはPVdFが望ましい。

【0031】導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げるができる。

【0032】正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質80～95重量%、導電剤3～20重量%、結着剤2～7重量%の範囲にすることが好ましい。

【0033】集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、アルミニウム、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。集電体の厚さは5～20 μm であることが望ましい。この範囲であると電極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

【0034】2) 負極

負極は、負極活物質に結着剤、または負極活物質に導電剤及び結着剤を適当に溶媒に懸濁し、この懸濁物を銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔などの集電体に塗布、乾燥、プレスして帯状電極にすることにより作製される。前記結着剤は電極群を一体化するための接着性を有する高分子材料としての作用を示すものであってもよい。

【0035】負極の厚さは集電体の片面に形成される厚さが10～150 μm の範囲であることが望ましい。

【0036】本発明における負極は、充填密度が1.3 g/cm^3 以上かつ細孔分布の体積比率50%の細孔の中間半径が10nm以上1000nm以下である。

【0037】より好ましい負極の細孔分布の体積比率50%の細孔の中間半径は300～800nmである。さ

らに望ましくは350～700nmである。本発明の範囲であると充填密度が高くなると同時に高粘度な非水電解液がスムーズに電極内部まで均一に含浸することができると負極の界面インピーダンスは著しく小さくなる。また、負極の充填密度は1.3～1.50 g/cm^3 の範囲であることが望ましい。

【0038】負極活物質としてはリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物が挙げられる。炭素質物としては、黒鉛、コークス、炭素繊維、球状炭素などの黒鉛質材料もしくは炭素質材料、熱硬化性樹脂、等方性ピッチ、メソフェーズピッチ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、メソフェーズ小球体など（特に、メソフェーズピッチ系炭素繊維が好ましい）に500～3000℃で熱処理を施すことにより得られる黒鉛質材料または炭素質材料等を挙げるができる。中でも、黒鉛結晶の（002）面の面間隔 d_{002} が0.340nm以下より好ましくは0.344nm以下である黒鉛結晶子を有する黒鉛質材料を用いるのが好ましい。

【0039】このような黒鉛質材料を炭素質物として含む負極を備えた非水電解液二次電池は、電池容量および大電流特性を大幅に向上することができる。面間隔 d_{002} は、0.336nm以下であることが更に好ましい。

【0040】また、前記炭素質物のBET比表面積は0.5～3 m^2/g の範囲であるものが安全性の確保のため望ましい。

【0041】充填密度が1.3 g/cm^3 以上で、かつ細孔分布の体積比率50%の細孔の中間半径は10nm以上1000nm以下とするためには、特に繊維状の炭素質物を用いることが好ましい。繊維状の炭素質物としてはメソフェーズピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、等方性ピッチ系炭素繊維、ポリアクリロニトリル系炭素繊維などの黒鉛質物あるいは炭素質物が挙げられる。より好ましくは、平均粒径5～100 μm 、平均繊維長15～60 μm 、アスペクト比1～10の範囲である黒鉛質のメソフェーズピッチ系炭素繊維の粉末（10～95重量%）と、他の炭素質物（残部）との混合物を用いることが好ましい。他の炭素質物としては黒鉛（天然黒鉛や人工黒鉛）、コークス、球状炭素、樹脂焼成体が挙げられる。前記他の炭素質物の形状は粒状、球状または薄片状のものが望ましく、その際平均粒径は3～20 μm の範囲であることが望ましい。

【0042】さらに好ましくは前記黒鉛質のメソフェーズピッチ系炭素繊維と黒鉛の混合物であって前記メソフェーズピッチ系炭素繊維を10重量%～95重量%含有した混合物を用いることが好ましい。この混合物を用いると電極密度を1.3 g/cm^3 以上の高密度にしても負極とセパレータ間の界面インピーダンスが小さくなる。

【0043】結着剤としては、例えばポリテトラフルオ

ロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等を用いることができる。前記結着剤としては熱硬化樹脂であることが望ましく、中でもPVdFであることが望ましい。

【0044】炭素質物及び結着剤の配合割合は、炭素質物90～98重量%、結着剤2～20重量%の範囲であることが好ましい。

【0045】集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレス、またはニッケルから形成することができる。集電体の厚さは5～20 μm であることが望ましい。この範囲であると電極強度と軽量化のバランスが取れるからである。

【0046】3) セパレータ

セパレータは多孔質セパレータを用いる。セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリフッ化ビニリデン (PVdF) を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を用いることができる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため、好ましい。

【0047】セパレータの厚さは、30 μm 以下にすることが好ましい。厚さが30 μm を越えると、正負極間の距離が大きくなって内部抵抗が大きくなる恐れがある。また、厚さの下限値は、5 μm にすることが好ましい。厚さを5 μm 未満にすると、セパレータの強度が著しく低下して内部ショートが生じやすくなる恐れがある。厚さの上限値は、25 μm にすることがより好ましく、また、下限値は10 μm にすることがより好ましい。

【0048】セパレータは、120 $^{\circ}\text{C}$ の条件で1時間の存在したときの熱収縮率が20%以下であることが好ましい。熱収縮率が20%を超えると、正負極およびセパレータの接着強度を十分なものにすることが困難になる恐れがある。熱収縮率は、15%以下にすることがより好ましい。

【0049】セパレータは、多孔度が30～70%の範囲であることが好ましい。これは次のような理由によるものである。多孔度を30%未満にすると、セパレータにおいて高い電解質保持性を得ることが困難になる恐れがある。一方、多孔度が60%を超えると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがある。多孔度のより好ましい範囲は、35～70%である。

【0050】セパレータは、空気透過率が500秒/100 cm^3 以下であることが望ましい。空気透過率が500秒/100 cm^3 を超えると、セパレータにおいて高いリチウムイオン移動度を得ることが困難になる恐れがある。また、空気透過率の下限値は、30秒/100

cm^3 である。空気透過率を30秒/100 cm^3 未満にすると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがあるからである。

【0051】空気透過率の上限値は150秒/100 cm^3 にすることより好ましく、また、下限値は50秒/100 cm^3 にすることより好ましい。

【0052】4) 非水電解液

本発明において用いられる非水電解液は非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される液体状電解液で、20 $^{\circ}\text{C}$ における粘度が5 cP 以上であり、電極群中の空隙に保持される。本発明において非水電解液の20 $^{\circ}\text{C}$ における粘度が5 cP 以上20 cP 以下であることがより望ましい。これらの非水電解液の沸点は180 $^{\circ}\text{C}$ 以上、引火点は90 $^{\circ}\text{C}$ 以上となることが望ましい。

【0053】本発明において用いられる高粘度電解液は高粘度溶媒に電解質を溶解することにより得られる。高粘度溶媒としては γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート等が挙げられる。これらの溶媒は沸点や引火点が高く熱安定性に優れる。

【0054】本発明において、特に望ましい非水電解液は、 γ -ブチロラクトン (BL) を主体とする混合非水溶媒に電解質を溶解したもので、BLの組成比率は混合非水溶媒全体の40体積%以上95体積%以下であることが望ましい。本発明において、BLを含有する非水電解液を使用することにより非水電解液の熱安定性が向上して、電池の異常発熱が抑制されて安全性がより向上する。BLの組成比率はより好ましくは55体積%以上75体積%以下であり、この範囲であると高温貯蔵時のガス発生を抑制する効果がより高くなる。50体積%未満であると高温時のガス発生が生じ易くなる。また、溶媒粘度が高くなり、導電率が低くなるため充放電サイクル特性と大電流放電特性、安全性が低下する。また、95体積%を超えると負極とBLとの反応が生じ充放電サイクル特性が低下する。BLと混合される溶媒としては環状カーボネートが負極の充放電効率を高める点で望ましい。

【0055】前記環状カーボネートとしては、プロピレンカーボネート (PC) やエチレンカーボネート (EC)、ビニレンカーボネート (VC)、トリフロオプロピレンカーボネート (TFPC) などが望ましい。特にBLと混合される溶媒としてECを用いると充放電サイクル特性と大電流放電特性を向上させることができる。また、BLと混合する他の溶媒としては、PC、VC、及びTFPC、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC) からなる群より選ばれた少なくとも一種の溶媒とECとの混合溶媒であると充放電サイクル特性を高める点で望ましい。

【0056】さらに溶媒粘度が高すぎるとセパレータに浸透しないため、粘度を低下させる観点から低粘度溶媒を20体積%以下含んでもよい。低粘度溶媒としては例

えば鎖状カーボネート、鎖状エーテル、環状エーテルなどが挙げられる。

【0057】また、セパレータとの濡れ性を良くするためトリオクチルフォスフェートなどの界面活性剤を、0.01～3%の範囲での添加は望ましい。

【0058】非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] などのリチウム塩 (電解質) が挙げられる。中でも LiPF_6 、 LiBF_4 を用いるのが好ましい。

【0059】電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/1とすることが望ましい。

【0060】非水電解液の量は、電池単位容量100mAh当たり0.2～0.6gにすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。非水電解液量を0.2g/100mAh未満にすると、正極と負極のイオン伝導度を十分に保つことができなくなる恐れがある。一方、非水電解液量が0.6g/100mAhを超えると、電解液量が多量になってフィルム状外装材による封止が困難になる恐れがある。非水電解液量のより好ましい範囲は、0.4～0.55g/100mAhである。

【0061】5) 接着部

この接着部は、前記電極群の表面に存在し、外装材と電極群を接着して一体化させている。それにより電池変形を低減させることができる。

【0062】前記接着部は、後述の接着性を有する高分子材料と同様の材料を使用することができる。

【0063】前記接着部は、多孔質構造を有していても良い。多孔質な接着部は、その空隙に非水電解液を保持することができる。

【0064】なお、前述した図1においては、電極群2の表面全体に接着部8を形成したが、電極群2の一部に接着部8を形成しても良い。電極群2の一部に接着部8を形成する場合、少なくとも電極群の最外周に相当する面に形成することが好ましい。また、接着部8はなくても良い。

【0065】6) 接着性を有する高分子材料

接着性を有する高分子材料は正極活物質層4、セパレータ3あるいは負極活物質層6の空隙に保持され、電極群中に点在してそれらを一体化する作用を示し、電池の内部抵抗を減少させることができる。

【0066】前記接着性を有する高分子材料は、非水電解液を保持した状態で高い接着性を維持できるものであることが望ましい。さらに、かかる高分子は、リチウムイオン伝導性が高いとなお好ましい。具体的には、ポリ

アクリロニトリル (PAN)、ポリアクリレート (PMA)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリ塩化ビニル (PVC)、またはポリエチレンオキシド (PEO) 等を挙げることができる。特に、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) が好ましい。ポリフッ化ビニリデン (PVdF) は、非水電解液を保持することができ、非水電解液を含むと一部ゲル化を生じるため、正極中のイオン伝導性をより向上することができる。

【0067】前記接着性を有する高分子材料は、正極、負極、セパレータの空隙内において微細な孔を有する多孔質構造をとることが好ましい。多孔質構造を有する接着性を有する高分子材料は、非水電解液を多く保持することができる。さらに電極群中に均一に分散し点在していることが望ましい。

【0068】前記電池に含まれる接着性を有する高分子材料の総量 (接着部に使用されるものも含む) は、電池容量100mAh当たり0.1～6mgにすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。接着性を有する高分子材料の総量を電池容量100mAh当たり0.1mg未満にすると、正極、セパレータ及び負極の密着性を十分に向上させることが困難になる恐れがある。一方、前記総量が電池容量100mAh当たり6mgを越えると、二次電池のリチウムイオン伝導度の低下や、内部抵抗の上昇を招く恐れがあり、放電容量、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を改善することが困難になる恐れがある。接着性を有する高分子材料の総量のより好ましい範囲は、電池容量100mAh当たり0.2～1mgである。

【0069】7) 外装材

外装材は、電極群及び非水電解液を収納する。外装材の厚さは0.25mm以下である。特に望ましい厚さの範囲は0.05mm～0.2mmである。これにより電池の薄型化・軽量化を実現する。

【0070】外装材の材料としては、熱可塑性樹脂などの高分子材料や可撓性を有する金属箔の片面または両面に熱可塑性樹脂層を被覆したものやアルミニウム、鉄、ステンレス、ニッケルなどからなる金属缶が挙げられる。

【0071】特に可撓性を有する金属箔の片面または両面に熱可塑性樹脂層を被覆したものは軽量で強度が高くまた外部からの物質の侵入を防止する上で望ましい。前記金属箔としては、電池内部への水の侵入を防ぐアルミニウム箔等が望ましい。前記熱可塑性樹脂は融点が120℃以上、更に望ましくは140℃～250℃の範囲にあるものが好ましい。前記熱可塑性樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられるが、特に融点が150℃以上のポリプロピレンを用いること封止部が強固となり望ましい。このような可撓性を有する金属箔の片面または両面に熱可塑性樹脂層を被覆した外装材は電池作成時に、電極群及び非水電解液を外装材で包囲し

た状態で、開口部を封口して熱可塑性樹脂の融点以上の温度で加熱して熱融着させて封止する。

【0072】以下、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法（例えば前述した図1，2に示す構造を有する薄型リチウムイオン二次電池の製造方法）の一例について説明する。ただし本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法は、以下の形態に限定されるものではない。

（第1工程）正極及び負極の間にセパレータとして多孔質シートを介在させて電極群を作製する。

【0073】前記正極は、例えば、正極活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。前記正極活物質、導電剤、結着剤及び集電体としては、前述した（1）正極の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0074】前記負極は、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物と結着剤とを溶媒の存在下で混練し、得られた懸濁物を集電体に塗布し、乾燥した後、所望の圧力で1回プレスもしくは2～5回多段階プレスすることにより作製される。

【0075】前記炭素質物、結着剤及び集電体としては、前述した（2）負極の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0076】前記セパレータの多孔質シートとしては、前述した（3）セパレータの欄で説明したのと同様なものをを用いることができる。

（第2工程）袋状に加工された外装材内に前記電極群を積層面が開口部から収納する。溶媒に接着性を有する高分子材料を溶解させることにより得られた溶液を開口部から前記外装材内の電極群に注入し、前記溶液を前記電極群に含浸させてもよい。

【0077】前記外装材としては、前述した（7）外装材の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0078】前記接着性を有する高分子材料としては、前述した（6）の接着性を有する高分子材料の欄で説明したのと同様なものを挙げることができる。特に、PVdFが好ましい。

【0079】前記溶媒には、沸点が200℃以下の有機溶媒を用いることが望ましい。かかる有機溶媒としては、例えば、ジメチルフォルムアミド（沸点153℃）を挙げるすることができる。有機溶媒の沸点が200℃を越えると、後述する加熱の温度を100℃以下にした際、乾燥時間が長く掛かる恐れがある。また、有機溶媒の沸点の下限値は、50℃にすることが好ましい。有機溶媒の沸点を50℃未満にすると、前記溶液を電極群に注入している間に前記有機溶媒が蒸発してしまう恐れがある。沸点の上限値は、180℃にすることがさらに好ましく、また、沸点の下限値は100℃にすることがさらに好ましい。

【0080】前記溶液中の接着性を有する高分子材料の

濃度は、0.05～2.5重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記濃度を0.05重量%未満にすると、正負極及びセパレータを十分な強度で接着することが困難になる恐れがある。一方、前記濃度が2.5重量%を越えると、非水電解液を保持できるだけの十分な多孔度を得ることが困難になって電極の界面インピーダンスが著しく大きくなる恐れがある。界面インピーダンスが増大すると、容量及び大電流放電特性が大幅に低下する。濃度のより好ましい範囲は、0.1～1.5重量%である。

【0081】前記溶液の注入量は、前記溶液の接着性を有する高分子材料の濃度が0.1～2.5重量%である場合、電池容量100mAh当たり0.1～2mlの範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記注入量を0.1ml未満にすると、正極、負極及びセパレータの密着性を十分に高めることが困難になる恐れがある。一方、前記注入量が2mlを越えると、電池の内部抵抗の上昇を招く恐れがあり、放電容量、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を改善することが困難になる恐れがある。前記注入量のより好ましい範囲は、電池容量100mAh当たり0.15～1mlである。

（第3工程）前記電極群を30℃以上の高温で減圧（真空を含む）又は常圧下で、0.05kg/cm²以上10kg/cm²以下の圧力で、電極群が所定厚さになるようプレスし電極群を成形する成形工程を行う。

【0082】この工程は減圧雰囲気下（真空を含む）で60℃～100℃の範囲で行うことにより、成形と乾燥を兼ねて行うことが出来、好ましい。

【0083】接着性を有する高分子材料を電極群に添加しない場合にも、この工程を行うことにより、電極群中の結着剤の作用により、電極群を一体化することができる。

【0084】より好ましいプレス圧は0.01～2kg/cm²である。より好ましい温度は60℃～100℃である。プレス方法としては、例えば外装材で包囲後の電極群あるいは外装材で包囲前の電極群を厚さ方向からプレスする方法、あるいは包囲後の電極群あるいは外装材で包囲前の電極群を所定厚さのホルダに挿入して成形する方法などがある。

（第4工程）前記外装材内の電極群に非水電解液を注入した後、前記外装材の開口部を封止することにより薄型非水電解液二次電池を組み立てる。

【0085】前記非水電解液としては、前述した（4）非水電解液の欄で説明したのと同様なものをを用いることができる。

【0086】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

（実施例1）

<正極の作製>まず、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2 ; 但し、 X は $0 \leq X \leq 1$ である) 粉末 90.5 重量% をアセチレンブラック 2.5 重量%、グラファイト 3 重量%、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 4 重量% と、N-メチルピロリドン (NMP) 溶液を加えて混合し、厚さ $10 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の集電体に塗布し乾燥後、プレスすることにより電極密度が 3.0 g/cm^3 で、活物質層の片面の厚さが $48 \mu\text{m}$ の正極活物質層が集電体の両面に担持された構造の正極を作製した。したがって正極活物質層の厚さの合計は $96 \mu\text{m}$ となった。正極活物質層と集電体との剥離強度を測定したところ 15 gf/cm であった。

【0087】剥離強度の測定は正極活物質層から 90° の角度で集電体を引き上げたときの集電体幅 1 cm 当りに係る力の平均値である。

<負極の作製>炭素質材料として 3000°C で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維 (繊維径が $8 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $20 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 2.5、BET 比表面積が $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均面間隔 d_{002} が 0.3360 nm) の粉末と人造黒鉛の粉末 (形状は粒状であり、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積が $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均面間隔 d_{002} が 0.3356 nm) を 4:1 に混合した混合炭素粉末 93 重量% と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 7 重量% と NMP 溶液とを加えて混合し、厚さが $10 \mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより充填密度が 1.35 g/cm^3 で、活物質層の片面の厚さが $45 \mu\text{m}$ の負極活物質層が集電体の両面に担持された負極を作製した。したがって負極活物質層の厚さの合計は $90 \mu\text{m}$ となった。負極活物質層と集電体の剥離強度を正極と同様の方法で測定したところ 12 gf/cm であった。

【0088】剥離強度の測定は負極活物質層から 90° の角度で集電体を引き上げたときの集電体幅 1 cm 当りに係る力の平均値である。

【0089】また、負極の細孔分布の体積比率 50% の細孔の中間半径は、水銀柱入式の細孔分布測定装置を用いて細孔分布を測定し、体積比率 50% の中間半径を求めた。

<電極偏平コイルの作製>上記正極と厚さ $27 \mu\text{m}$ 、多孔度 50%、空気透過率 90 秒/ 100 cm^3 のポリエチレン製セパレータと上記負極を積層して、電極群とし、渦巻き状に捲回した後、偏平状に成形し厚さ 2.7 mm 、幅 30 mm 、高さ 50 mm の偏平型コイルを作製した。

<非水電解液の調製>四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) をエチレンカーボネート (EC) と γ-ブチロラクトン (BL) の混合溶媒 (混合体積比率 40:60) に 1.5 モル/1 溶解して非水電解液を調製した。上記非水電解液の 20°C の粘度は 7.1 cP 、引火点は 12

3°C 、沸点は 222°C であった。

<電極群の成形>アルミニウム箔の両面をポリプロピレンで覆った厚さ $100 \mu\text{m}$ のラミネートフィルムを袋状に成形し、これに前記偏平コイルを収納し、電池厚が 2.7 mm に固定できるように電池の両面をホルダで挟んだ。このとき電極群にかかる圧力は 0.5 kg/cm^2 であった。接着性を有する高分子材料であるポリフッ化ビニリデン (PVdF) を有機溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF) (沸点が 153°C) に 0.3 重量% 溶解させた。得られた溶液を前記ラミネートフィルム内の電極群に電池容量 0.6 ml となるように注入し、前記溶液を前記電極群の内部に浸透させると共に、前記電極群の表面全体に付着させた。

【0090】次いで、前記ラミネートフィルム内の電極群に 80°C で真空乾燥を 12 時間施すことにより前記有機溶媒を蒸発させ、正極、負極及びセパレータの空隙に接着性を有する高分子材料を保持させると共に、前記電極群の表面に多孔質な接着部を形成した。

【0091】前記ラミネートフィルム内の電極群に前記非水電解液を 2 g 注入し、前述した図 1、2 に示す構造を有し、厚さが 2.7 mm 、幅が 32 mm 、高さが 55 mm の薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

実施例 2

炭素質物として、 3000°C で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維 (繊維径 $8 \mu\text{m}$ 、平均繊維長 $20 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 d_{002} が 0.3360 nm) の粉末と人造黒鉛の粉末 (形状は粒状、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、

(d_{002}) が 0.3356 nm) を 3:2 に混合したものを用いた以外実施例 1 と同様な薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

実施例 3

炭素質物として、 3000°C で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維 (繊維径 $8 \mu\text{m}$ 、平均繊維長 $20 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 d_{002} が 0.3360 nm) の粉末と人造黒鉛の粉末 (形状は粒状、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 d_{002} が 0.3356 nm) を 1:1 に混合したものを用いた以外実施例 1 と同様な薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

実施例 4

炭素質物として、 3000°C で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維 (繊維径 $2 \mu\text{m}$ 、平均繊維長 $20 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 d_{002} が 0.3360 nm) の粉末と人造黒鉛の粉末 (平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 d_{002} が 0.3356 nm) を 1:9 に混合したものを用いた以外実施例 1 と同様な薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

実施例 5

炭素質物として、 3000°C で熱処理したメソフェーズ

ピッチ系炭素繊維（繊維径 $2\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $20\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $d_{0.02}$ が 0.3360nm ）の粉末と人造黒鉛の粉末（平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $6\text{m}^2/\text{g}$ 、 $d_{0.02}$ が 0.3356nm ）を 2 : 1 に混合したものを用いた以外実施例 1 と同様な薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

実施例 6

炭素質物として、 3000°C で熱処理したメソフェーズピッチ系炭素繊維（繊維径 $8\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $20\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $d_{0.02}$ が 0.3360nm ）の粉末とメソフェーズ小球体の粉末（平均粒径 $6\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $d_{0.02}$ が 0.3360nm ）を 2 : 1 に混合したものを用いた以外実施例 1 と同様な薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

比較例 1

炭素質物として人造黒鉛の粉末（形状は薄片状、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $6\text{m}^2/\text{g}$ 、 $d_{0.02}$ が 0.3356nm ）を用いた以外実施例 1 と同様な薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

比較例 2

炭素質物として、 1200°C で熱処理したコークスの粉末（平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $d_{0.02}$ が 0.356nm ）を用いた以外実施例 1 と同様な薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

比較例 3

炭素質物として、 2800°C で熱処理したメソフェーズ小球体の粉末（平均粒径 $6\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $d_{0.02}$ が 0.3360nm ）の粉末を用いた以外実施例 1 と同様な薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

比較例 4

電解液として、ECとDECを 1 : 1 で混合した混合溶媒に LiPF_6 1mol/l の濃度で溶解した電解液を用いた以外は比較例 1 と同様な薄型非水電解液二次電池を組み立てた。

【0092】以上得られた実施例 1～6 と比較例 1～3 の電池を 1C で 4.2V の定電圧充電を 3 時間行った後、1C 放電（放電終了電圧：3V）での容量をそれぞれ求めた。さらにサイクル寿命性能評価として 1C 充電、1C 放電のサイクルを繰り返し、初期容量の 80% の容量になるときの充放電サイクル数を求めた。また、4.4V 過充電後、 150°C オープン 1h 放置試験を行い、電池内部温度とその電池の状態を調べた。

20 【0093】以上の結果と負極の細孔分布の細孔分布の体積比率 50% の細孔の中間半径、負極充填密度、電解液溶媒種類及び粘度、容量、サイクル寿命、オープン試験結果を表 1 にまとめた。

【表 1】

	細孔分布の 中間半径 (nm)	負極充填密度 (g/cm^3)	電解液溶媒/ 20°C 粘度	容量 (mAh)	サイクル寿命 (サイクル数)	オープン試験 電池内部温度と状態
実施例 1	600	1.35	EC+BL/7.1CP	500	600	163°C ・発熱のみ
実施例 2	400	1.40	EC+BL/7.1CP	510	500	155°C ・発熱のみ
実施例 3	300	1.45	EC+BL/7.1CP	515	300	158°C ・発熱のみ
実施例 4	200	1.48	EC+BL/7.1CP	520	300	160°C ・発熱のみ
実施例 5	100	1.50	EC+BL/7.1CP	500	350	170°C ・発熱のみ
実施例 6	150	1.4	EC+BL/7.1CP	450	400	155°C ・発熱のみ
比較例 1	80	1.25	EC+BL/7.1CP	500	100	500°C 以上・ 急激なガス噴出
比較例 2	50	1.3	EC+BL/7.1CP	250	250	300°C 以上・ガス噴出
比較例 3	90	1.25	EC+BL/7.1CP	400	200	500°C 以上・ 急激なガス噴出
比較例 4	50	1.3	EC+DEC	300	300	500°C 以上 急激なガス噴出

表 1 から明らかなように実施例 1～6 の電池は、比較例 1～3 の電池に比べ長寿命で、安全性も高いことがわかった。

【0094】

【発明の効果】薄い外装材を用いた薄型の非水電解液二次電池において、安全性に優れ、かつ長いサイクル寿命を有する非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係わる非水電解液二次電池の一例を示す断面図。

【図 2】 図 1 の A 部を示す拡大断面図。

【符号の説明】

- 1 … 外装材
- 2 … 電極群
- 3 … 多孔質セパレータ
- 4 … 正極活物質層

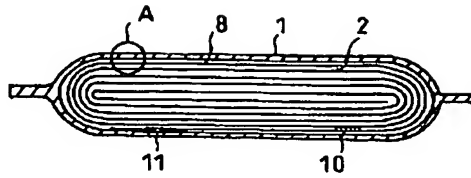
17

18

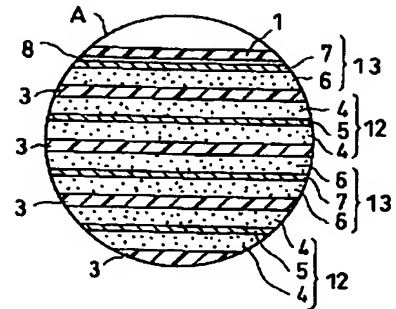
5…正極集電体
6…負極活物質層
7…負極集電体

8…接着部
10…正極リード
11…負極リード

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

F ターム (参考) 5H003 AA04 AA10 BB15 BC02 BD04
5H011 AA03 AA13 CC02 CC06 CC10
DD13 KK01
5H014 AA02 EE07 HH01 HH02 HH06
HH08
5H029 AJ05 AJ12 AK02 AK03 AK05
AL06 AL07 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ02 BJ14 DJ02 DJ08
DJ15 EJ04 HJ01 HJ04 HJ06
HJ08 HJ09 HJ10 HJ14